

Original document

# METHOD OF MANUFACTURING GRAPHITE POWDER, GRAPHITE POWDER AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2003176115

Publication date: 2003-06-24

Inventor: OKAMOTO HIROMI; SHIODE TETSUO; FUJII KENJI; KITAGAWA ATSUSHI; TABAYASHI KAZUAKI

Applicant: ADCHEMCO CORP

Classification:

- international: *C01B31/04; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-7): C01B31/04; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40*

- european:

Application number: JP20010378567 20011212

Priority number(s): JP20010378567 20011212

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003176115

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide graphite powder having a high graphitization ratio and low specific surface area and exhibiting a high capacity, a low irreversible capacity and a high load characteristic when used as a negative pole material of a lithium ion secondary battery.

**SOLUTION:** In the method of manufacturing the graphite powder which is composed of processes of heat-treating pitch under an inert gas atmosphere to produce high softening point pitch having 350[deg.]C, pulverizing, making infusible, carbonizing and graphitizing, high crystalline graphite powder is added into and mixed with fine powder obtained after one of processes of pulverizing, making infusible, carbonizing and graphitizing.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-176115

(P2003-176115A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 4 G 0 4 6
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-378567 (P2001-378567)

(22) 出願日 平成13年12月12日 (2001. 12. 12)

(71) 出願人 591067794

アドケムコ株式会社

東京都千代田区九段北四丁目1番3号

(72) 発明者 岡本 寛巳

東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド  
ケムコ株式会社内

(72) 発明者 塩出 哲夫

東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド  
ケムコ株式会社内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛粉末の製造方法、黒鉛粉末およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 黒鉛化性が高く、比表面積が低く、リチウムイオン二次電池用の負極材料として使用した場合に、高容量で、低不可逆容量かつ高負荷特性の黒鉛粉末を提供すること。

【解決手段】 ビッチ類を不活性雰囲気中で熱処理し、軟化点が350℃以上の高軟化点ビッチを製造した後、該高軟化点ビッチを微粉碎し、不融化、炭化および黒鉛化をする工程からなる黒鉛粉末の製造方法において、上記微粉碎工程後、不融化工程後、炭化工程後および黒鉛化工程後のいずれかの工程後の微粉末に、高結晶黒鉛粉末を添加混合することを特徴とする黒鉛粉末の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビッチ類を不活性雰囲気中で熱処理し、軟化点が350℃以上の高軟化点ビッチを製造した後、該高軟化点ビッチを微粉碎し、不融化、炭化および黒鉛化をする工程からなる黒鉛粉末の製造方法において、上記微粉碎工程後、不融化工程後、炭化工程後および黒鉛化工程後のいずれかの工程後の微粉末に、高結晶黒鉛粉末を添加混合することを特徴とする黒鉛粉末の製造方法。

【請求項2】 ビッチ類を不活性雰囲気中で熱処理し、軟化点が350℃以上の高軟化点ビッチを製造した後、該高軟化点ビッチを炭化し、該炭化物を微粉碎し、黒鉛化する工程からなる黒鉛粉末の製造方法において、上記微粉碎工程後および黒鉛化工程後のいずれかの工程後の微粉末に、高結晶黒鉛粉末を添加混合することを特徴とする黒鉛粉末の製造方法。

【請求項3】 高結晶黒鉛粉末として、平均粒径が5～60μm、アスペクト比が3以下、比表面積が0.5～10m<sup>2</sup>/gおよびX線回折の測定値であるLcが400Å以上、Laが400Å以上、d<sub>002</sub>が3.37Å以下、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法により測定した1360cm<sup>-1</sup>バンドの1580cm<sup>-1</sup>バンドに対する強度比をR値(R=I<sub>1580</sub>/I<sub>1360</sub>)とした場合に、そのR値が0.1以上である天然黒鉛を添加混合する請求項1または2に記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項4】 高結晶黒鉛粉末の添加量が、ビッチ類由来の微粉末に対して、10～90重量%である請求項1または2に記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項5】 請求項1または2に記載の方法で製造し、かつ比表面積が0.1～6m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする黒鉛粉末。

【請求項6】 請求項5に記載の黒鉛粉末を負極材料として使用したことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用の負極材料として用いた場合、高容量であるが、不可逆容量が小さく、高負荷特性を有する黒鉛粉末、および該黒鉛粉末を負極材料として使用したリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器や通信機器の小型化および軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる二次電池に対しても小型化および軽量化の要求が強く、高エネルギー密度でかつ高電圧を有するリチウムイオン二次電池が提案されている。リチウムイオン二次電池は、正極に、例えば、コバルト酸リチウムを使用し、負極に黒鉛などの炭素質材料を使用して、充電時にリチウムイオンを負極に吸蔵させ、放電時にこれらのリチウムイオンを負極から放出させるものである。

【0003】この負極材料としては、天然の鉱物資源である天然黒鉛と石油あるいは石炭系の重質油から誘導されるMCMC（メソカーボンマイクロビーズ）や特開平9-251855号公報に記載のように、メソフェーズビッチの微粒子を黒鉛化した人造黒鉛が使用されている。一般的には、黒鉛化性と負極材料の容量には相関性があり、黒鉛化性がよい程、容量が高くなる傾向にある。そのため、高結晶である鱗状天然黒鉛は、黒鉛の理論容量である372mAh/gに匹敵する容量を示す。ただし、これらの鱗状天然黒鉛は形状が鱗状であるために、塗工液とした場合に集電体への塗工性に劣り、集電体に対する黒鉛粒子の配向が起こる。その物理的な問題のために、電極面内の電気抵抗が高くなり、結果的には、不可逆容量が大きくなったり、高負荷特性が悪くなったり、電池としてのサイクル特性が悪くなるなどの問題が出てきているものと推測される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そのため最近では、高結晶性であっても、その粉碎方法を工夫したり、あるいはメカニカルフュージョンなどの方法で、アスペクト比が3以下の比較的塊状あるいは球に近い高結晶黒鉛あるいは天然黒鉛が生産されるようになってきた。しかし、これらの天然黒鉛は、比表面積が比較的大きいために、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合、電解液との反応性が高くなり、不可逆容量が大きくなる。

【0005】また、電極を成型する際の圧縮により、天然黒鉛の形状は改善されているが、天然黒鉛が高結晶のために一方向に圧縮されて負荷特性が悪くなる。しかし、これら天然黒鉛は理論値に近い容量を示すので、その利用に対する要望は強い。これらの問題を解決するために特開平11-96995号公報などでは、炭素材料に対して強固な皮膜形成を行う方法を提案している。しかし、これらの皮膜形成方法は複雑でかつ形成された皮膜部分は黒鉛本来の特性を損なうという課題がある。従って、本発明は上記課題を解決し、黒鉛化性が高く、比表面積が低く、リチウムイオン二次電池用の負極材料として使用した場合に、高容量で、低不可逆容量かつ高負荷特性の黒鉛粉末を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、ビッチ類を不活性雰囲気中で熱処理し、軟化点が350℃以上の高軟化点ビッチを製造した後、該高軟化点ビッチを微粉碎し、不融化、炭化および黒鉛化をする工程からなる黒鉛粉末の製造方法において、上記微粉碎工程後、不融化工程後、炭化工程後および黒鉛化工程後のいずれかの工程後の微粉末に、高結晶黒鉛粉末を添加混合することを特徴とする黒鉛粉末の製造方法を提供する。

【0007】また、本発明は、ビッチ類を不活性雰囲気

特許庁蔵  
特開2003-176115  
第1頁

で熱処理し、軟化点が350℃以上の高軟化点ピッチを製造した後、該高軟化点ピッチを炭化し、該炭化物を微粉砕し、黒鉛化する工程からなる黒鉛粉末の製造方法において、上記微粉砕工程後および黒鉛化工程後のいずれかの工程後の微粉末に、高結晶黒鉛粉末を添加混合することを特徴とする黒鉛粉末の製造方法を提供する。

【0008】上記高結晶黒鉛粉末としては、平均粒径が5~60μm、アスペクト比が3以下、比表面積が0.5~10m<sup>2</sup>/gおよびX線回折の測定値であるLcが400Å以上、Laが400Å以上、d<sub>002</sub>が3.37Å以下、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法により測定した1360cm<sup>-1</sup>バンドの1580cm<sup>-1</sup>バンドに対する強度比をR値(R=L<sub>1580</sub>/L<sub>1360</sub>)とした場合に、そのR値が0.1以上である天然黒鉛が好ましい。

【0009】また、本発明は、上記高結晶黒鉛粉末の添加量が、ピッチ類由来の微粉末に対して、10~90重量%であることが好ましい。また、上記で得られる黒鉛粉末は、その比表面積が0.1~6m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。上記本発明の黒鉛粉末は、リチウムイオン二次電池の負極材料として有効に使用することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意検討の結果、ピッチ類から製造する人造黒鉛の製造工程の中で、天然黒鉛のような高結晶黒鉛を添加混合することによって、得られる黒鉛粉末の比表面積を簡単に小さくし、負荷特性を上げる方法を見出した。この方法により製造された黒鉛粉末は、黒鉛化性が高く、比表面積が低く、リチウムイオン二次電池用の負極材料として用いた場合、高容量で、低不可逆容量、かつ高負荷特性の材料である。

【0011】本発明で使用される原料ピッチは、ナフタレンなどの縮合多環炭化水素をフッ化水素・三フッ化ホウ素などの超強酸の存在下合成したピッチでも、石油系ピッチ、コールタール系ピッチなどでもよく、特に限定されるものではない。また、高結晶の黒鉛粉末を得るために、ボロン化合物、鉄化合物、珪素化合物、アルミ化合物を添加・混合したものでもよい。以上のピッチを不活性雰囲気中、熱処理をすることによって、軟化点350℃以上の高軟化点ピッチを製造する。

【0012】この高軟化点ピッチを、負極材料としてより好ましい形状とするためには、最終的に得られる黒鉛物質を粉砕するのではなく、この高軟化点ピッチを微粉砕するか、あるいは炭化後の炭化物を微粉砕することが望ましい。これら微粉砕については、平均粒径としては50μm以下、好ましくは5~30μmの範囲に粉砕する。粉砕機としては、特に限定されず、例えば、ボールミル、攪拌ミル、ジェット粉砕機などの粉砕機が使用で

きる。炭化物を微粉砕した場合、それを黒鉛化すれば、黒鉛粉末として負極材料となるが、高軟化点ピッチを微粉砕した場合は、その形状を保つために、高軟化点ピッチの微粉砕物を酸化処理をすることが必要となる。高軟化点ピッチを微粉砕する場合の工程について以下に記述する。

【0013】高軟化点ピッチを微粉砕して得られる微粉末に、高結晶黒鉛粉末をピッチ類由来の微粉末に対して10~90重量%の範囲で添加混合することが好ましい。高結晶黒鉛粉末を90重量%より多く添加すると、得られる黒鉛粉末において高結晶黒鉛の特性が顕著に出るため、不可逆容量が大きくなり、負荷特性が悪くなる。また、高結晶黒鉛粉末の添加量が10重量%より少ないと、得られる黒鉛粉末において放電容量の向上が望めない。この混合は、できるだけ均一に行う必要があるが、特に混合方法は限定されるものではない。この高結晶黒鉛粉末としては、平均粒径が5~60μm、アスペクト比が3以下、比表面積が0.5~10m<sup>2</sup>/gおよびX線回折の測定値であるLcが400Å以上、Laが400Å以上、d<sub>002</sub>が3.37Å以下、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法により測定した1360cm<sup>-1</sup>バンドの1580cm<sup>-1</sup>バンドに対する強度比をR値(R=L<sub>1580</sub>/L<sub>1360</sub>)とした場合に、そのR値が0.1以上である天然黒鉛を添加混合することがよい。

【0014】次に、この混合した微粉末を酸化処理する。この酸化処理は、次の炭化・黒鉛化の際に微粒子同士が融着しないために必要である。また、高結晶黒鉛である天然黒鉛は、この酸化処理の間に、表面がマイルドに酸化処理されるため、高結晶黒鉛粉末の表面に熱分解炭素がより強固に被覆できるようになる。酸化処理は、空気中で140~300℃の温度で行ってもよいが、酸化炉中に窒素ガスを流して酸素濃度16~18重量%程度で行うことが好ましい。また、酸化に際しては、微粒子が融着して凝集物を形成しないように、酸化炉を多分割して温度制御が正確にできるようにしたり、微粒子が熱源に接触しないように流動床で処理したり、微粒子が酸化炉内の通過を薄い層で行ったりするのが好ましい。ただし、高結晶黒鉛を混合することにより、融着凝集物を形成することが少なくなり、融着することなく、ピッチ由来の微粉末の酸化度を上げられる。

【0015】この不融化の際に、ピッチ類由来の熱分解物質が、高結晶黒鉛粉末の表面上を被覆するものと考えられる。この被覆した熱分解物質は、炭化・黒鉛化をする過程でさらに強固に、高結晶黒鉛粉末の表面を被覆し、得られる黒鉛粉末の不可逆容量や負荷特性などを向上させる。炭化処理は500~1,200℃の温度で行い、また、黒鉛化処理は2,500~3,000℃の温度で行う。それぞれの処理時間は、使用する装置により異なるので、採用した装置により最適な時間を選択すればよい。これらの炭化・黒鉛化処理は連続的に行うこと

もでき、炭化・黒鉛化の各種条件および装置は従来公知の各種条件および装置がそのまま使用できる。

【0016】ピッチ類由来の微粉末と高結晶黒鉛粉末の混合は、上述のように酸化工程前でもよいし、炭化処理工程前でも、黒鉛化処理工程前でも、黒鉛化処理工程後でもよい。このうち、酸化工程前、炭化処理工程前で高結晶黒鉛粉末を添加・混合した場合は、次工程を通して、高結晶黒鉛粉末の表面にピッチ類由来の熱分解物質が被覆するために、得られる黒鉛粉末の特性向上の効果が著しい。しかし、黒鉛化処理工程前後においても、ピッチ由来の微粉末に対して、高結晶黒鉛である天然黒鉛を添加することにより、全体としては比表面積が小さく、高配向性を抑制した電極形成ができる黒鉛粉末となる。

【0017】以上の本発明で得られる黒鉛粉末のリチウムイオン二次電池用電極材料としての用途を以下に説明する。電極板を形成する活物質は、少なくとも活物質と結着剤（バインダー）とからなる電極塗工液から形成される。負極活物質としては前記本発明の黒鉛粉末を使用し、正極物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などのカルコゲン化合物のうちの一種、あるいはこれらの複数種を組み合わせることで、4ボルト程度の高い放電電圧のリチウムイオン二次電池が得られる。これらの活物質は形成される塗工膜中に均一に分散されるのが好ましい。このために、正および負の活物質として1~100 $\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する平均粒径が5~40 $\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは10~25 $\mu\text{m}$ 程度の微粒子を用いるのが好ましい。

【0018】また、活物質層の結着剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、すなわち、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、弗素系樹脂およびポリイミド樹脂などから任意に選択して使用することができる。

【0019】電極板を構成する活物質層は、以下のような方法によって作成される。まず、上記の材料から適宜に選択された結着剤と微粒子の活物質とを適当な分散媒を用いて、混練あるいは分散溶解して電極塗工液を作製する。次に、得られた塗工液を用いて、集電体上に塗工する。塗工する方法としては、グラビア、グラビアリバース、ダイコートおよびスライドコートなどの方式を用いる。その後、塗工した塗工液を乾燥させる乾燥工程を経て所望の膜厚の活物質層を形成して正および負の電極板とする。

【0020】電極板に用いられる集電体としては、例えば、アルミニウム、銅などの金属箔が好ましく用いられる。金属箔の厚さとしては、10~30 $\mu\text{m}$ 程度のものを用いる。また、以上のように作製した正極および負極

の電極板を用いて、リチウムイオン二次電池を作製する場合には、電解液として、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。この際に使用される有機溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類などがあり、例えば、環状エステル類としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネートなどがあり、また、環状エーテル類としては、テトラヒドロフランなどがあり、また、鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。電解液としては、これら有機溶媒を、1種または数種組み合わせて用いられる。

【0021】また、上記の有機溶媒とともに非水電解液を形成する溶質のリチウム塩としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ などの無機リチウム塩、および $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ などの有機リチウム塩などが用いられる。

【0022】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中「部」または「%」とあるのは重量基準である。

<実施例1>原料として軟化点105℃、一次キノリン不溶分が4.7%のコールタールピッチを反応器の中で軟化熔融させ、このピッチに対して、0.17N $\text{m}^3/\text{kg}$ ・時間の条件で窒素を吹き込み、攪拌しながら、400℃で6時間熱処理を行った。この熱処理ピッチは軟化点が372℃の高軟化点ピッチであった。

【0023】この高軟化点ピッチを、平均粒径18 $\mu\text{m}$ に微粉砕した。この微粉砕した粉末に、平均粒径が21 $\mu\text{m}$ で、比表面積が5 $\text{m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が2の天然黒鉛を、ピッチ由来の微粉末に対して、40%になるように添加・混合した。その後、この微粉末を空気気流中において昇温速度4℃/分で130℃から260℃まで昇温して、260℃で30分間保持し、酸化処理を行った。次いで窒素雰囲気下1,000℃で炭化を行った後、アルゴン雰囲気下3,000℃で黒鉛処理をして黒鉛粉末を得た。得られた黒鉛粉末は、比表面積が1.6 $\text{m}^2/\text{g}$ であるアスペクト比の小さい高結晶の黒鉛粉末であった。

【0024】実施例1で得られた黒鉛粉末を用いて以下の手法により、それぞれの放電容量を測定した。

（電極材料としての評価）黒鉛に対し8%のPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を、溶媒としてNMP（ $n$ -メチルピロリドン）を用いてスラリーとし、銅箔上にフクターブレードを用いて塗布した。乾燥後、円形に打ち抜き、プレス成型して黒鉛電極とした。対極にリチウム

箱、セバレータにポリプロピレン多孔質膜、電解液として1M LiPF<sub>6</sub>、EC/DEC（エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート）1/1の溶液を用いてピーカー型電池セルを組み立てた。電池測定は充電時には0.5mA/cm<sup>2</sup>で10mVまで定電流充電後、0.1mAまで定電圧充電を行った。放電時には0.5mA/cm<sup>2</sup>で1.5Vまで放電し放電容量を求めた。また、負荷特性については、充電条件を上記と同じ条件で行い、放電時の電流密度を5.0mA/cm<sup>2</sup>で放電させた際の放電容量を測定することにより行った。負荷特性の表示は、5.0mA/cm<sup>2</sup>の放電容量を0.5mA/cm<sup>2</sup>の放電容量で除したものを百分率表示したものである。

【0025】＜実施例2＞実施例1と同じようにして製造したピッチ由来の平均粒径18μmの微粉末を単独で、空気気流中において昇温速度4℃/分で130℃から260℃まで昇温して、260℃で30分間保持し、酸化処理を行った。この酸化後の微粉末に対して、実施例1で使用した天然黒鉛を酸化後の微粉末に対して45%添加・混合した。次いでこの混合微粉末に対して、窒素雰囲気下1,000℃で炭化を行った後、アルゴン雰囲気下3,000℃で黒鉛処理をして、比表面積1.7m<sup>2</sup>/gの黒鉛粉末を得た。この黒鉛粉末に対して、実施例1と同様に電池特性を測定した。

【0026】＜実施例3＞実施例2と同じようにして製造したピッチ由来の酸化粉末を単独で、窒素雰囲気下1,000℃で炭化処理を行った。この炭化後の微粉末に対して、実施例1で使用した天然黒鉛を酸化後の微粉末に対して48%添加・混合した。次いでこの混合微粉末に対して、アルゴン雰囲気下3,000℃で黒鉛処理をして、比表面積2.2m<sup>2</sup>/gの黒鉛粉末を得た。

【0027】＜実施例4＞実施例3と同じようにして製造したピッチ由来の炭化粉末を単独で、アルゴン雰囲気下3,000℃で黒鉛化処理を行った。この黒鉛化後の微粉末に対して、実施例1で使用した天然黒鉛を酸化後の微粉末に対して50%添加・混合し、比表面積3.0m<sup>2</sup>/gの黒鉛粉末を得た。

【0028】＜比較例1＞実施例1～4までの酸化処理、炭化処理および黒鉛化処理を、天然黒鉛を混合する＊

＊ことなく、実施し、比表面積0.8m<sup>2</sup>/gの黒鉛粉末を得た。この粉末に対しても実施例と同じように電池測定を行ったところ、放電容量が、実施例に比較すると小さくなった。

【0029】＜比較例2＞実施例1～4で使用した天然黒鉛粉末を単独で用いて、実施例と同様にして電池測定を行ったところ、放電容量は高いが、不可逆容量も大きく、負荷特性も悪くなった。なお、実施例1～4で使用した天然黒鉛は、平均粒径が21μm、アスペクト比が2、比表面積が5m<sup>2</sup>/gおよびX線回折の測定値であるLcが563Å、Laが567Å、d<sub>001</sub>が3.364Å、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法により測定したR値が0.14であった。

【0030】

表1

	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	負荷特性 (%)
実施例1	345	25	92
実施例2	343	27	91
実施例3	340	29	90
実施例4	339	28	87
比較例1	320	27	95
比較例2	345	38	70

表1に示したように、実施例1～4では加成性以上の効果を示すことがわかる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、コールタールピッチなどのピッチ類を不活性雰囲気中で、熱処理し、高軟化点ピッチを製造した後、微粉碎し、不融化、炭化および黒鉛化をするに際し、あるいは上記ピッチ類を炭化、微粉碎および黒鉛化をするに際し、それぞれ、微粉碎工程後、不融化工程後、炭化工程後、黒鉛化工程後のいずれかの工程後の微粉末に天然黒鉛などの高結晶黒鉛粉末を添加混合することにより、高容量であるが、不可逆容量が小さく、高負荷特性のリチウムイオン二次電池負極材料を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 謙治  
東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド  
ケムコ株式会社内

(72)発明者 北川 淳  
東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド  
ケムコ株式会社内

(72)発明者 田林 一晃  
東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド  
ケムコ株式会社内

F ターム(参考) 4G046 EA02 EB02 EC02 EC05 EC06  
5H029 AJ03 AK03 AK05 AL06 AL07  
AM02 AM07 CJ02 CJ08 CJ14  
CJ28 DJ16 DJ17 EJ01 EJ12  
HJ01 HJ04 HJ05 HJ07 HJ13  
HJ14  
5H050 AA08 BA17 CA08 CA09 CA11  
CB07 CB08 GA02 GA05 GA10  
GA15 GA27 HA01 HA04 HA05  
HA07 HA13 HA14

特開2003-176115